

PAT-NO: JP361001062A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61001062 A
TITLE: PHOTOVOLTAIC DEVICE
PUBN-DATE: January 7, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HATAYAMA, TAMOTSU

NOZAKI, HIDETOSHI

ITO, HIROSHI

INT-CL (IPC): H01L031/04

US-CL-CURRENT: 136/252

ABSTRACT:

PURPOSE: To reduce current loss between unit photovoltaic cells by providing an ohmic contact layer due to transparent conductive film between the cells.

CONSTITUTION: A p-n junction is formed in a p type Si substrate 11a, a pin junction is formed thereon to form unit photovoltaic cells Ca, Cb. An SnO₂ film having 100 μ m; or larger is interposed as a transparent ohmic contact layer 14a between the cells Ca, Cb and between an n type layer 13a and a p type layer 11b. A transparent electrode 14b is formed on the surface of an n type μ c-Si layer 13b of the cell Cb, an ohmic electrode 15 is formed on the surface of a substrate 11a of the cell Ca, and the electrode 14b side is incident surface of solar light beam 16.

According to this construction, photocurrents generated in the respective unit photovoltaic cells are efficiently converted to recombination current, the photocurrent loss is less, and high conversion efficiency can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-1062

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)1月7日

H 01 L 31/04

7733-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光起電力装置

⑯ 特 願 昭59-120805

⑰ 出 願 昭59(1984)6月14日

⑱ 発 明 者 畑 山 保 川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内
⑱ 発 明 者 野 崎 秀 俊 川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内
⑱ 発 明 者 伊 東 宏 川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地
⑲ 代 理 人 弁 理 士 則 近 憲 佑 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

光起電力装置

2. 特許請求の範囲

(1) 単結晶あるいは多結晶の結晶半導体上に、非結晶半導体を積層して構成される光起電力装置において、結晶半導体はpn構造をもち、非結晶半導体は、pin構造をもち、前記pin構造を少なくとも一層以上としてこれら各々を単位光起電力セルとして直列接続とするように積層するとき、前記各単位光起電力セルの接続部であるn層とp層の間に、厚さ100Å以上の透明導電膜を介在させたことを特徴とする光起電力装置。

(2) 結晶半導体のpn構造における接合部が、前記半導体内部に形成されている前記特許請求の範囲第1項記載の光起電力装置。

(3) 結晶半導体のpn構造における接合部が、前記半導体表面に形成されている前記特許請求の範囲第1項記載の光起電力装置。

(4) 結晶半導体のpn構造におけるp層あるいは

n層の一方が非結晶半導体あるいは微結晶半導体からなる前記特許請求の範囲第3項記載の光起電力装置。

(5) 非結晶半導体のpin構造のp、iおよびn層が非結晶半導体である前記特許請求の範囲第1項記載の光起電力装置。

(6) 非結晶半導体のpin構造のi層が非結晶半導体からなりp層とn層の一方あるいは両方が微結晶半導体からなる前記特許請求の範囲第1項記載の光起電力装置。

3. 発明の詳細な説明

(発明の属する技術分野)

本発明は、結晶半導体上に非結晶半導体を積層して構成される光起電力装置に関する。

(発明の技術的背景とその問題点)

シランやフロロシランなどの化合物ガスをグロー放電分解して得られるアモルファスSi(a-Si)は、禁制帯中の平均局在単位密度が 10^{17}cm^{-3} 以下と小さくなるため、p形、n形の不純物制御が可能であることが近年確認され、それ以来低コス

トで量産性にすぐれた太陽電池材料として注目されている。

グロー放電分解による $a-Si$ 形成法の大きな利点は、グロー放電雰囲気中に導入されるガスの種類を変えるだけで、 p 形、 i 形および n 形の $a-Si$ 層を任意の順で容易にかつ連続的に積層できることである。この利点を利用して、 pin 構造の $a-Si$ からなる単位光起電力セルを複数個積層することで高電圧を得る光起電力装置を実現することが提案されている（特開昭 55-125680 号公報参照）。これはまた、 $a-Si$ 層の pn 接合が、再結合電流が非常に大きく、かつ接合の整流性が悪いことを利用するものでもある。

3 個の単位光起電力セル $Ca \sim Cc$ を積層した例を第 1 図に示す。1 は例えばステンレス基板であり、この上に n 層 2a、 i 層 3a、 p 層 4a を順次積層形成して単位光起電力セル Ca が得られる。更に連続的に n 層 2b、 i 層 3b、 p 層 4b を積層して単位光起電力セル Cb が得られ、この上に n 層 2c、 i 層 3c、 p 層 4c を積層して単位光

起電力セル Cc が得られる。 p 層 4c の表面には透明導電膜からなる透明電極 5 が形成され、この透明電極 5 から太陽光線 6 を入射することになる。

この構成において、各単位光起電力セルに光が入射すると、生成された電子-正孔対は内蔵電界により分離されて互いに反対方向に移動し、 pn 接合面で再結合して、その再結合電流が隣接する単位光起電力セル間を流れる電流を形成することになる。従ってこの光起電力装置の等価回路は第 2 図のように表わすことができる。なお、第 1 図において、 i 層 3a、3b、3c の膜厚を異ならせているのは、入射光を各単位光起電力セルに同等に供給して有効利用し、もって全体としての光電変換効率を大きくするためである。

このように複数の単位光起電力セルを積層すると、その開放電圧は直列接続の効果によって各単位光起電力セルの開放電圧の和となる。従って短絡電流は各単位光起電力セルが生成する短絡電流のうちの最小値で制限されることになるとしても、

1 個の pin 構造のみの場合に比べて特性向上を図った太陽電池が得られる。

ところで、一般に、 pn 接合部での再結合過程の支配度が小さい程、即ち接合の整流特性が良好な程、再結合電流は小さくなるため短絡電流の損失を招く結果となる。第 1 図の光起電力装置では、単位光起電力セルの接合部が pn 接合となっているため、各単位光起電力セル内で生成された短絡電流を十分に再結合電流に変換し得ていないという欠点がある。

この欠点を補う方法として、単位光起電力セルの p 層、 n 層を高濃度層として再結合電流を増やすことが考えられる。しかしこのようにすると、高濃度 p 層の光学的禁制帯幅が 1.7 eV 以下と狭くなり、ここでの光吸収が大きくなるため、入射面から遠い単位光起電力セルへの入射光量が減少し、結果的に短絡電流が減少することになる。高濃度 p 層を例えば 50 Å 以下に薄くしてここでの光吸収量を小さくすることも考えられるが、そうすると良好な pin 接合の形成が難しくなるという

問題を生ずる。

また、上記実施例とは異なるが高電圧を発生し得る太陽電池として、多結晶シリコン（以下 $poly-Si$ ）上に非結晶半導体を積層した構造のものも発明されている。（第 30 回応用物理学会連合講演会 4aE3 1983 年 4 月）。

これは、 p 形 $poly-Si$ 上に n 形の微結晶シリコン（以下 $\mu c-Si$ ）を形成し、さらにその上に p 、 i および n 形の $a-Si$ を順次形成した構成となっており、基板に $poly-Si$ を用いているのは、光をより有効に利用（特に長波長側の光）しようとするものである。しかし、この場合においても、すなわち一方が低抵抗の $\mu c-Si$ となっても、各単位光起電力セルの接合部である、 $n(\mu c-Si)p(a-Si)$ 接合での再結合電流はまだ不充分である。

そこで別の解決法として、単位光起電力セル間に透明でかつ高い仕事関数をもつ極薄のメタルサーメットあるいはメタルを介在させることにより、短絡電流を効率よく再結合電流に変換するものが

提案されている(USP4272641号参照)。この構成の特徴は、メタルサーメットあるいはメタル層を薄くしてトンネル接合層を形成していることである。トンネル接合層を形成するためには、メタルサーメットの場合で $20 \sim 150 \text{ \AA}$ 、メタルの場合で $20 \sim 50 \text{ \AA}$ という薄膜にすることが必要となる。

しかしながらこの構成においても、次のような問題がある。まず、トンネル接合を形成し、かつ光透過率を十分大きくするために、メタルサーメットあるいはメタル層は前述のように極めて薄いものとしなければならない。ところが $\alpha\text{-Si}$ 層の表面は単結晶 Si ウエハ等と比べるとはるかに凹凸が大きく、この上にメタルサーメットやメタルを薄く均一に形成することは難しい。例えば、メタルサーメットやメタルが島状に形成されたり、また全面に形成されてもピンホールが多数存在する状態となる。このような状態では、トンネル接合層は不完全なものとなり、特性改善は図られない。またp層とn層が直接接触する部分は、不純

物の相互拡散が生じる結果、その部分での再結合電流が小さくなり、変換効率低下の原因となる。製造技術的にも、極薄のメタルサーメットやメタル層の膜厚制御は難しく、再現性も乏しい。

〔発明の目的〕

本発明は上記した点に鑑みてなされたものであり、効果的に変換効率の向上を図った結晶半導体上に非結晶半導体を積層してなる光起電力装置を提供することを目的とする。

〔発明の概要〕

本発明は、pn構造、pin構造をもつ単位光起電力セルの接合部であるp層とn層の間に、厚さ 100 \AA 以上の透明導電膜を介在させたことを特徴とする。

〔発明の効果〕

本発明によれば、単位光起電力セル間に透明導電膜によるオーミックコンタクト層を設けることにより、各単位光起電力セル間での電流損失が減少して、変換効率の向上が図られる。

〔発明の実施例〕

本発明の第1の実施例の光起電力装置を第3図に示す。基板はp形の導電性を有する Si 基板1aを用い、この基板内に熱拡散によりpn接合を形成、さらにその上にシラン(SiH_4)のグロー放電分解を利用してpin接合を形成して2個の単位光起電力セルCa、Cbを構成している。

具体的には比抵抗が $0.5 \sim 5 (\Omega\text{-cm})$ の鏡面研磨を施したp形single-Si11aを基板として、前記single-Si内部に通常の熱拡散法により例えば POCl_3 を用いて 900°C の温度でリンをドーピングして拡散深さが $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のn層13aを形成させている。n層13aの反対側にオーミック電極15が形成される。前記電極は、例えばアルミニウム(Al)を $\text{RT} \sim 300^\circ\text{C}$ において真空蒸着法により $1 \sim 4 \mu\text{m}$ 蒸着したあと、オーミック性を良好にするために $400 \sim 750^\circ\text{C}$ で熱処理を行っている。また単位光起電力セルCbのi層12bはノンドープ層であり、p層11b、 $\mu\text{c-n}$ 層13bは各々反応ガス中にジボラン(B_2H_6)ホスフィン(PH_3)を添加することにより形成され

る。そして本実施例においては、各単位光起電力セルCa~Cb間のn層13aとp層11b間に透明なオーミックコンタクト層14aとして、 100 \AA 以上の SnO_2 膜を介在させている。単位光起電力セルCbの $\mu\text{c-n}$ 層13b表面には、 $500 \sim 900 \text{ \AA}$ のITO膜による透明電極14bを形成しており、この透明電極14b側を太陽光線16の入射面としている。

なお、単位光起電力セルCbのi層12bは、 $1000 \sim 10000 \text{ \AA}$ 、p層11bは $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ 、 $\mu\text{c-n}$ 層13bは $50 \sim 500 \text{ \AA}$ の範囲とする。 SnO_2 14aはアルゴン(Ar)+酸素(O_2)ガス中で基板を室温 $\sim 300^\circ\text{C}$ に設定して、スパッタリングにより形成する。その膜厚は下地である Si 基板1a表面が平滑であるため、本実施例においては 100 \AA 以上という非常に薄いところから使用可能である。またITO14bも SnO_2 同様Arガス中、室温 $\sim 300^\circ\text{C}$ の基板温度でスパッタリングにより形成する。

上記実施例によれば、各単位光起電力セルの接

統部に透明なオーミックコンタクト層を設けるとにより、各単位光起電力セルで発生する光電流は効率よく再結合電流に変換され、光電流損失が少なく高い変換効率が得られる。またオーミックコンタクト層である SnO_2 膜14aが、下地が平滑なSi基板ということもあり、100Åという非常に薄いところから使用可能となり、そのためより有効に単位光起電力セルCaに太陽光線を入射させることができるばかりでなく、本発明の目的とするところの隣接セル間でp層とn層が直接接触するという事象もなく、このことも変換効率の向上に寄与している。

なお本実施例では単位光起電力セルが2個の場合を示したが、その場合に限られることなく3個あるいはそれ以上であってもよく、その場合には隣接セル間の SnO_2 膜厚は100~1000Åの範囲から選択される。さらにi層、p層、 $\mu\text{c-n}$ 層各膜厚もそれぞれ100~10000Å, 50~1000Å, 50~500Åの範囲から選択される。

また、本発明の第2の実施例における光起電力

クト層24aとして、200Å以上の SnO_2 膜を介在させている。単位光起電力セルCbの $\mu\text{c-n}$ 層23b表面には、500~900ÅのITO膜による透明導電膜24bを形成しており、この透明電極24b側を太陽光線26の入射面としている。なお、単位光起電力セルCbのi層22bは1000~10000Å、p層21bは100~1000Å、 $\mu\text{c-n}$ 層23bは50~500Åの範囲となる。 SnO_2 およびITOは第1の実施例と同様な方法にして形成するが、 SnO_2 膜厚は下地がpoly-Si21aに形成した $\mu\text{c-n}$ 層23aであるために、 $\mu\text{c-n}$ 層のピンホール膜のつながり等を考慮して200Å以上としてある。

上記実施例の場合でも、第1の実施例同様の効果を得ることができる。また本実施例では単位光起電力セルが2個の場合を示しているが、第1の実施例同様3個あるいはそれ以上であってもよく、その場合には隣接セル間の SnO_2 膜厚は200~1000Åの範囲から選択される。同様にi層、p層 $\mu\text{c-n}$ 層各膜厚もそれぞれ100~10000Å, 50

装置を第4図に示す。基板は第1の実施例と同様にp形の導電性を有するSi基板21aを用い、この基板上に SiH_4 のグロー放電分解によりpn接合を形成し、さらにその上に SiH_4 のグロー放電分解により、pin接合を形成して、2個の単位光起電力セルCa, Cbを構成している。

具体的には、比抵抗が0.5~5($\Omega\text{-cm}$)のp形poly-Si21aを基板として、前記poly-Siの一方にオーミック電極25を例えばAlを室温~300℃において真空蒸着法で1~4 μm 蒸着し400~750℃で熱処理を行って形成している。また前記電極の反対側には、 SiH_4 + PH_3 のグロー放電分解法により $\mu\text{c-n}$ 層23aが形成される。この $\mu\text{c-n}$ 層23aの膜厚は300~10000Åとしてある。また単位光起電力セルCbのi層22bはノンドープ層であり、p層21b、 $\mu\text{c-n}$ 層23bは各々反応ガス中に B_2H_6 , PH_3 を添加することにより形成される。そして本実施例においては、各単位光起電力セルCa~Cb間の $\mu\text{c-n}$ 層23aとp層21b間に透明なオーミックコンタ

~1000Å, 50~500Åの範囲から選択される。

なお、第1, 第2の実施例では基板としてSiを用いたが、他にGe, GaAs等を用いることもできる。また単位光起電力セルのpnおよびpin層の構成が逆であっても良い。更にSingle-Si基板上に $\mu\text{c-n}$ 層を形成しpn接合とした構造としても良く、あるいはpoly-Si基板内に接合を設けても良い。

また、透明なオーミックコンタクト層として、 SnO_2 膜の他ITOや In_2O_3 あるいはこれらの積層膜である透明導電膜を用いることができる。

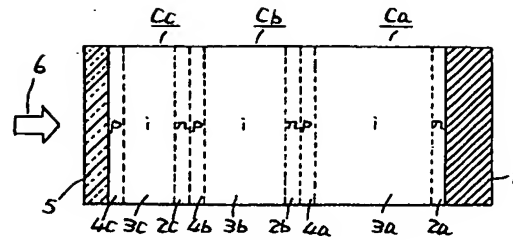
更に実施例ではa-Si, $\mu\text{c-Si}$ を用いたが、光学的禁止帯幅が狭く有効に光を吸収できる他の非結晶半導体、例えば $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ や $\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}$ を用いることができる。また透明導電膜を介して隣接する各単位光起電力セルのp, n層の両方が非結晶半導体、または両方か微結晶半導体でも良い。また光入射側のn層あるいはp層が非結晶半導体であってもよい。

4. 図面の簡単な説明

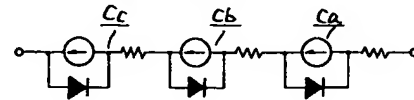
第1図は従来の光起電力装置の1例を示す断面図、第2図はその等価回路図、第3図及び第4図は本発明の実施例の光起電力装置を示す断面図である。

Ca, Cb…単位光起電力セル、11a…単結晶Si基板、21a…多結晶Si基板、11b, 21b…p形a-Si層、12b, 22b…i形a-Si層、13a…n形拡散層、13b, 23a, 23b…n形μc-Si層、14a, 24a…透明なオーミックコンタクト層、14b, 24b…透明電極、15, 25…オーミック電極、16, 26…太陽光線。

第1図

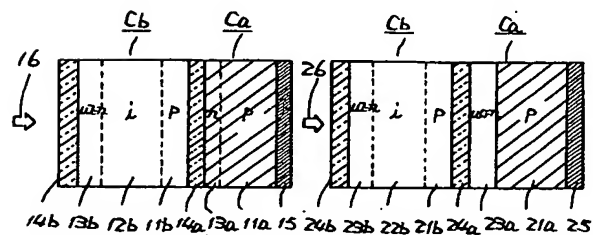


第2図



第3図

第4図



代理人弁理士 則 近 憲 佑 (他1名)